

1EP 1163631

13

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08F 8/00, A61L 15/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53644 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01608				
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 2000 (26.02.00)				
(30) Prioritätsdaten: 199 09 838.7 5. März 1999 (05.03.99)		DB	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).				
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, D-47803 Krefeld (DE). HAREN, Jörg [DE/DE]; Alumthlenfeld 180, D-47807 Krefeld (DE).				
(74) Anwalt: WOLFF, Felix; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, D-50668 Köln (DE).				
(54) Title: POWDERY, CROSS-LINKED POLYMERS WHICH ABSORB AQUEOUS LIQUIDS AND BLOOD, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE				
(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE, VERNETZTE, WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE BLUT ABSORBIERENDE POLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG				
(57) Abstract <p>The invention relates to cross-linked polymerizes which are capable of absorbing, which are based on partially neutralized, monoethylenically unsaturated monomers that carry acidic groups, which exhibit improved properties, in particular, with regard to their ability to transport liquids when in a swollen state, and which are subsequently cross-linked on the surface thereof at temperatures $\geq 150^{\circ}\text{C}$ with a combination consisting of polyol used as a subsequent cross-linker compound and of a cation provided in the form of an aqueous solution.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft absorptionsfähige, vernetzte Polymerisate auf Basis von teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Fähigkeit im gequollenen Zustand Flüssigkeiten zu transportieren, die mit einer Kombination aus Polyol als Nachvernetzerverbindung und einem Kation in Form einer wässrigen Lösung an ihrer Oberfläche bei Temperaturen $> 150^{\circ}\text{C}$ nachvernetzt wurden.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	S威士忌and
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MT	Malta	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mongolei	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Pulverförmige, vernetzte, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, Wasser, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber), mit verbesserten Eigenschaften insbesondere mit einer verbesserten Retention und einem verbesserten Rückhaltevermögen von Flüssigkeiten unter Druck und einer verbesserten Fähigkeit Flüssigkeiten zu transportieren, deren Herstellung und deren Verwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln und in technischen Bereichen

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Eigenschaften finden diese Polymere hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärtikel, wie z. B. Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich im Wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind.

Aus ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten besteht die zunehmende Tendenz, die Sanitärtikel wie Babywindeln, Inkontinenzprodukte und Damenbinden immer kleiner und dünner zu gestalten. Um ein gleichbleibendes Gesamtretentionsvermögen der Sanitärtikel zu gewährleisten, kann dieser Anforderung nur durch Reduktion des Anteils an großvolumigen Fluff entsprochen werden. Hierdurch fallen dem Superabsorber weitere Aufgaben hinsichtlich Transport und Verteilung von Flüssigkeit zu, die sich als Permeabilitätseigenschaften zusammenfassen lassen.

Unter Permeabilität versteht man bei Superabsorbermaterialien die Fähigkeit, im gequollenen Zustand zugegebene Flüssigkeiten zu transportieren und dreidimensional zu verteilen. Dieser Prozeß läuft im gequollenen Superabsorbergel über kapillären Transport durch Zwischenräume zwischen den Gelpartikeln ab. Ein Flüssigkeitstransport durch gequollene Superabsorberpartikel selbst folgt den Gesetzen der Diffusion und ist ein sehr langer Prozeß, der in der Nutzungssituation des Sanitärtikels keine Rolle bei der Verteilung der Flüssigkeit

spielt. Bei Superabsorbermaterialien, die einen kapillaren Transport aufgrund mangelnder Gelstabilität nicht bewerkstelligen können, wurde durch Einbetten dieser Materialien in eine Fasermatrix eine Separation der Partikel voneinander unter Vermeidung des Gel-Blocking-Phänomens sichergestellt. In Windelkonstruktionen neuer Generation befindet sich in der Absorberschicht nur wenig oder überhaupt kein Fasermaterial zur Unterstützung des Flüssigkeitstransports. Die hier verwendeten Superabsorber müssen demnach eine ausreichend hohe Stabilität im gequollenen Zustand besitzen, damit das gequollene Gel noch eine ausreichende Menge an kapillaren Räumen besitzt, durch die Flüssigkeit transportiert werden kann.

Um Superabsorbermaterialien mit hoher Gelstärke zu erhalten, kann einerseits der Grad der Vernetzung des Polymers angehoben werden, was zwangsläufig eine Verminderung der Quellfähigkeit und des Retentionsvermögens zur Folge hat. Eine optimierte Kombination von verschiedenen Vernetzern und Comonomeren, wie in Patentschrift DE 196 46 484 beschrieben, vermag die Permeabilitätseigenschaften zwar zu verbessern, nicht aber auf ein Niveau, das beispielsweise den Einbau einer gegebenenfalls nur aus Superabsorbern bestehende Schicht in eine Windelkonstruktion erlaubt.

Weiterhin können Methoden zur oberflächlichen Nachvernetzung der Polymerpartikel zur Anwendung kommen. Bei der sog. Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorberpartikel mit verschiedenen Nachvernetzungsmitteln, die mit mindestens zwei der oberflächennahen Carboxylgruppen reagieren können, zur Reaktion gebracht. Neben der Erhöhung der Gelstärke wird insbesondere die Fähigkeit zur Flüssigkeitsaufnahme unter Druck stark verbessert, da das bekannte Phänomen des Gel-Blocking unterdrückt wird, bei dem angequollene Polymerteilchen verkleben und dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird.

Die Oberflächenbehandlung von flüssigkeitsabsorbierenden Harzen ist bereits bekannt. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit wird eine ionische Komplexierung der oberflächennahen Carboxylgruppen mit polyvalenten Metallkationen in der US 4,043,952 vorgeschlagen. Die Behandlung erfolgt mit Salzen mehrwertiger Metalle, die in organischen, ggf. Wasser enthaltende Solventien, (Alkohole und andere organische Solventien), dispergiert sind.

Eine Nachbehandlung von Superabsorberpolymeren mit reaktionsfähigen, oberflächenvernetzenden Verbindungen (Alkylenkarbonate) zur Erhöhung der Flüssigkeitsaufnahmefähigkeit unter Druck wird in DE-A-40 20 780 beschrieben.

Die EP 0 233 067 beschreibt wasserabsorbierende, an der Oberfläche vernetzte Harze, die durch Reaktion von einem superabsorbierenden Polymerpulver mit einer Aluminiumverbindung erhalten werden. Als Behandlungslösung findet eine Mischung aus Wasser und Diolen Verwendung, die den Einsatz von niederen Alkoholen als Lösemittel überflüssig machen soll. Es werden bevorzugt 100 Teile Vernetzerlösung auf 100 bis 300 Teile Absorber aufgebracht. Gemäß der Beispiele findet die Umsetzung mit der Aluminiumkomponente bei Raumtemperatur statt. Die dem Reaktionsmedium Wasser zugefügten Diole (z. B. Polyethyenglycol 400 und 2000, 1,3-Butandiol oder 1,5-Pentandiol) dienen dazu, ein Verklumpen des Superabsorbers bei der Behandlung mit den hier verwendeten großen Mengen an wässriger Behandlungslösung zu verhindern. Das Lösemittel wird in einer anschließenden Trocknung bei 100°C entfernt. Die so behandelten Polymere weisen ein nicht ausreichendes Eigenschaftsniveau auf, wobei eine Verbesserung der Absorptionsfähigkeit unter Druck nicht erreicht wird. Außerdem ist eine Behandlung mit großen Mengen Behandlungslösung bei modernen, kontinuierlich arbeitenden Verfahren nicht ökonomisch durchführbar.

In der WO 96/05234 wird ein Verfahren zur Herstellung superabsorbierender Polymere beschrieben, gemäß dem an der Oberfläche der mindestens 10 Gew.% Wasser enthaltenden Absorbeteilchen eine vernetzte Schicht durch eine Reaktion von einem reaktiven, hydrophilen Polymeren oder einer reaktiven metallorganischen Verbindung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer unter 100°C gebildet wurde. Die Polymerisate sollen ein ausgewogenes Verhältnis von Absorption, Gelfestigkeit und Permeabilität aufweisen, wobei die Meßwerte nach äußerst niedrigen Bewertungskriterien ermittelt werden. So werden beispielsweise die Absorption und die Permeabilität ohne jegliche Druckbelastung bestimmt. Nachteilig ist bei diesem bekannten Verfahren die Verwendung von Lösemitteln und toxisch bedenklichen Vernetzungsreagentien wie z.B. den als bevorzugt genannten Polyiminen, alkoxylierten Silikon- bzw. Titan-Verbindungen und Epoxiden.

Durch eine entsprechende Behandlung von kommerziell erhältlichen Superabsorberprodukten mit Aminopolymeren in organischen Lösungsmitteln wird in WO 95/22356 und WO 97/12575 eine Verbesserung der Permeabilitäts- und Flüssigkeitstransportegenschaften erreicht. Der gravierende Nachteil des hier beschriebenen Verfahrens liegt neben der Verwendung von toxisch bedenklichen Polyaminen und Polyiminen in dem Einsatz großer Mengen organischer Lösungsmittel, die für die Behandlung der Polymere notwendig sind. Der damit verbundene Sicherheitsaspekt und Kostenaufwand schließt eine

großtechnische Produktion aus. Neben der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Behandlungsmittel ist weiterhin zu berücksichtigen, daß sie unter den hohen Nachvernetzungstemperaturen auch zur Zersetzung neigen, was sich u.a. in einer Gelbfärbung der Absorberpartikel äußert.

Einen Hinweis darauf, daß unter Beibehaltung einer hohen Retentionskapazität und Aufnahmefähigkeit von Flüssigkeit unter Druck bei der Nachvernetzungsstufe ebenfalls die Permeabilitätseigenschaften drastisch gesteigert werden können, ist aus dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik nicht zu erkennen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die als Eigenschaftskombination nicht nur eine hohe Aufnahmekapazität unter Druck, sondern auch die üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften eines hohen Retentionsvermögens und einer guten Permeabilität in sich vereinigen, d. h. ein Niveau der Eigenschaftskombination aufweisen, bei dem neben einem Retentionswert von $\geq 25 \text{ g/g}$ mindestens ein SFC-Wert von mindestens $30 \cdot 10^{-7}$, vorzugsweise von mindestens $50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ vorliegt. Insbesondere lag die Aufgabe darin, superabsorbierende Polymere zur Verfügung zu stellen, die sich vor allem für die Verwendung in sehr dünnen Windelkonstruktionen mit sehr hohem Superabsorberanteil eignen. Für diesen Fall sind insbesondere Polymere mit Retentionswerten von $\geq 25 \text{ g/g}$ und Permeabilitätswerte von $SFC > 70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ erforderlich.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Herstellungsverfahren für solche superabsorbierenden Polymeren zu finden, die einfach, ökonomisch und sicher durchführbar sind, eine gleichmäßige Produktqualität liefern und bei denen insbesondere niedrige Lösungsmittelmengen verwendet und organische Lösungsmittel nach Möglichkeit vermieden werden. Darüber hinaus sollen die Verfahren ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Substanzen durchführbar sein.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines pulverförmigen, an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisates, aufgebaut aus

- a) 55-99,9 Gew%, vorzugsweise 70 – 90 Gew%, polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0-40 Gew%, vorzugsweise 0 – 20 Gew%, polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 – 5,0 Gew%, vorzugsweise 0,1 – 3 Gew%, eines oder mehrerer polymerisierter Vernetzungsmittel,
- d) 0-30 Gew%, vorzugsweise 0 – 5 Gew%, eines wasserlöslichen Polymeren wobei die Summe der Gewichtsmengen a) bis d) immer 100 Gew.% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat mit
 - e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat wenigstens eines Polyols als Oberflächennachvernetzungsmittels in Form einer wässrigen Lösung und mit
 - f) 0,001 – 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations in Form einer wäßrigen Lösung beschichtet und auf eine Nachvernetzungstemperatur von 150 bis 300 °C erhitzt worden ist, gelöst.

Überraschenderweise ergibt sich nämlich durch die Beschichtung eines teilchenförmigen Absorberharzes mit einer wässrigen Lösung eines Polyols, das mit den oberflächennahen Molekülgruppen, vorzugsweise mit den Carboxylgruppen, in Anwesenheit eines Kations einer Salzkomponente unter Erhitzung auf 150 bis 300 °C reagiert hat, ein Superabsorberharz mit einer signifikanten Verbesserung der Permeabilitätseigenschaften bei sehr gutem Retentionsvermögen.

Völlig unerwartet führt die wässrige Lösung der erfindungsgemäßen Kombination von Nachvernetzer-Komponenten zum erwünschten Ergebnis, nämlich Superabsorberharzen mit einem hohen Retentionsvermögen auch unter Druck bei gleichzeitig ausgezeichneten Permeabilitätseigenschaften. Eine aufeinander folgende separate Anwendung sowohl einer wässrigen Lösung des organischen Nachvernetzungsmittels bzw. der wässrigen Salzlösung mit jeweiligem Erhitzen führt nicht zu einer vergleichbar guten Produktcharakteristik.

Die alleinige Verwendung eines Polyols als organisches Nachvernetzungsmittel in wässriger Lösung führt zu Produkten mit hoher Retentionskapazität, hoher Gelstärke und hohem Aufnahmevermögen unter Druck. Eine signifikante Steigerung der Permeabilität im gequollenen Zustand kann allerdings nur durch einen entsprechend höheren Grad der Vernetzung der Polymere bei der Polymerisation, bzw. einer

stärkeren Nachvernetzung (erhöhte Mengen Nachvernetzungsmittel oder drastischere Bedingungen) und dem damit verbundenen Verlust an Retentionskapazität erreicht werden.

Die alleinige Nachvernetzung mit Kationen hoher positiver Ladungsdichte führt ebenfalls nicht zu Polymerisaten mit der erwünschten Eigenschaftskombination. Insbesondere lassen sich keine befriedigenden Werte bei der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck und keine guten Permeabilitätseigenschaften erreichen. Die Behandlung von Superabsorberpolymeren nur mit mehrwertigen Kationen vermag daher nur die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme zu erhöhen. Eine Verbesserung der Druckstabilität oder gar der Flüssigkeitstransporteigenschaften im gequollenen Zustand wird nicht erreicht.

Erfindungsgemäß werden als organische Nachvernetzer-Komponente e) Polyole eingesetzt, die mit den Oberflächen COOH-Gruppen des Polymerisats reagieren.

Vorzugsweise werden als Polyole aliphatische Polyhydroxyverbindungen, wie C₂-C₈-Alkylendiole, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Dianhydrosorbit, C₂-C₈-Alkylentriole, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, höherfunktionelle Hydroxyverbindungen, wie z. B. Pentaerythrit und Zuckeralkohole, wie z. B. Sorbit sowie Di- und Polyalkylenglykole, wie z. B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tetrapropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyglykole auf Basis von 2 oder mehr unterschiedlichen Monomereinheiten, wie z. B. ein Polyglykol aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, verwendet. Die organische Nachvernetzerkomponente bzw. deren Mischungen werden in Mengen von 0,01 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 – 2,5 Gew.% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das zu vernetzende Polymerisat, eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente f) vorzugsweise wässrige Lösungen von Salzen zur Vernetzung der oberflächennahen Carboxylatgruppen eingesetzt, deren Anionen Chloride, Bromide, Sulfate, Carbonate, Nitrate, Phosphate oder organische Anionen wie Acetate und Lactate sind. Die Kationen leiten sich vorzugsweise von ein- und mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Erfindungsgemäß verwendete zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle

sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z.B. $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 - 18 \text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt. Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate verwendet. Eingesetzt wird die Salzkomponente, berechnet auf das Kation, in Mengen von 0,001 – 1,0 Gew.%, bevorzugt 0,005 – 0,5 Gew.%, und besonders bevorzugt 0,01 – 0,2 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat.

Das wasserabsorbierende Polymerisat, das oberflächenvernetzt wird, wird durch Polymerisation von a) 55-99,9 Gew% eines einfach ungesättigten Monomeren mit Säuregruppen erhalten. Hierbei sind carboxylgruppenhaltige Monomere bevorzugt, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Monomeren.. Es ist bevorzugt, daß mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 75% der Säuregruppen Carboxyl-Gruppen sind. Die Säuregruppen sind zu mindestens zu 25 Mol% neutralisiert , d.h. liegen als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vor. Bevorzugt liegt der Neutralisationsgrad bei mindestens 50 mol%. Besonders bevorzugt ist ein Polymerisat, das durch Polymerisation von Acrylsäure oder Methacrylsäure, deren Carboxylgruppen zu 50-80 Mol% neutralisiert ist, in Gegenwart von Vernetzern erhalten wurde.

Als weitere Monomere b) können für die Herstellung der absorbierenden Polymerisate 0-40 Gew% ethylenisch ungesättigte mit a) copolymerisierbarer Monomere, wie z. B. Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)-acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Über 40 Gew% dieser Monomerem können die Quellfähigkeit der Polymerisate verschlechtern.

Als Vernetzerkomponente c), die während der Polymerisation von a) und b) vorhanden ist, können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen der Monomeren a) reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Beispielhaft seien genannt: aliphatische Amide wie z. B. das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner aliphatische Ester von Polyolen oder alkoxylierten Polyolen mit ethylenisch ungesättigten Säuren, wie Di(meth)acrylate oder Tri(meth)acrylate, Butandiol- oder Ethylenglykol, Polyglykolen, Trimethylolpropan, Di- und Triacrylateester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit

vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrins, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylen diamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie N-Methylolverbindungen von ungesättigten Amiden wie von Methacrylamid oder Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether. Mischungen der genannten Vernetzer können ebenfalls eingesetzt werden. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,1 bis 5 Gew%, bevorzugt bei 0,01 bis 3,0 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

Als wasserlösliche Polymere d) können in den erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisaten 0-30 Gew.% wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglycole oder Polyacrylsäuren enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke und Polyvinylalkohol. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im erfindungsgemäß absorbierendem Polymerisat liegt bei 0-30 Gew.%, vorzugsweise 0-5 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d). Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische, wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren wie z.B. Azo- oder Peroxoverbindungen, Redoxsysteme oder UV-Initiatoren (Sensibilisatoren) verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt vorzugsweise nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird das teilneutralisierte Monomere a), vorzugsweise die Acrylsäure in wässriger Lösung in Gegenwart von Vernetzern und ggf. weiteren Komponenten durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Diese Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Der Stand der Technik weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren aus. Typische Verfahren sind in den folgenden

Veröffentlichungen beschrieben: US 4 286 082, DE 27 06 135 und US 4 076 663, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Auch die inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte angewendet werden. Gemäß diesen Prozessen wird eine wäßrige, teilneutralisierte Lösung der Monomeren a), vorzugsweise Acrylsäure mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Gegebenenfalls erfolgt die Zugabe eines wasserlöslichen Polymeren d) als Pfpfgrundlage über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschließend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerisat abfiltriert und ggf. getrocknet. Die Vernetzung kann durch Einpolymerisation eines in der Monomerlösung gelösten polyfunktionalen Vernetzers und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während der Polymerisations schritte erfolgen. Die Verfahren sind beispielsweise in den Veröffentlichungen US 43 40 706, DE 3713 601, DE 28 40 010 und WO 96/05234 beschrieben, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bis zu einem Wassergehalt von 0,5-25 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.% bei Temperaturen, die üblicherweise im Bereich von 100 – 200 °C liegen.

Hinsichtlich der Teilchenform des erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisaten gibt es keine besonderen Einschränkungen. Das Polymerisat kann in Form von Kugelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden, oder in Form von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der Gelmasse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Teilchengröße liegt normalerweise unter 3000 µm, bevorzugt zwischen 20 und 2000 µm, und besonders bevorzugt zwischen 150 und 850 µm.

Die erfindungsgemäßen Nachvernetzerkomponenten werden in Form ihrer wässrigen Lösungen aufgebracht. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser und ggf. polare, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Methanol, Ethanol oder 2-Propanol bzw. deren Gemische. Der Begriff wäßrige Lösung im Sinne der Erfindung bedeutet in Bezug auf die Lösungsmittelkomponente, daß neben dem Wasser auch noch andere organische Lösungsmittel enthalten sein können. Die

Konzentration der jeweiligen Nachvernetzerkomponente in dem wässrigen Lösungsmittel kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im Bereich von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 65 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 40 Gew.%. Das bevorzugte Lösungsmittel für die Polyole als Nachvernetzungsmittel bzw. die Salzkomponente ist Wasser, das in einer Menge von 0,5 – 10 Gew.%, bevorzugt 0,75 – 5 Gew.%, und besonders bevorzugt 1,0 – 4 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat verwendet wird.

Sofern das Polyol und die Salzkomponente in einer wässrigen Lösung vorliegen, können die lösbaren Mengen beider Komponenten durch Aussalzeffekte begrenzt sein und sind entsprechend der Zusammensetzung anzupassen. Da aus sicherheitstechnischen Gründen zur Vermeidung von Explosionsen die Menge an organischem Solvens so gering wie möglich gehalten werden soll, ist eine stabile Mischphase Wasser/organisches Lösungsmittel/Polyole/Salzkomponente nicht über beliebige Konzentrationen der Verbindung zu erreichen. Eine bevorzugte Lösung besteht beispielsweise aus 1,5 – 3 Gew.Teilen Wasser, 0,5 - 1 Gew.Teilen Polyolkomponente und 0,4 – 0,6 Gew.Teilen eines anorganischen Salzes. Die gesamte Menge an Lösungsmittel wird üblicherweise im Bereich von 0,5 – 12 Gew.%, bevorzugt bei 1 – 7 Gew.% und besonders bevorzugt bei 1 – 5 Gew.% bezogen auf das Polymerisat eingesetzt.

Um die Flüssigkeitsmengen, die auf das Polymerisat aufgebracht werden, zu reduzieren, können neben Wasser und den oben genannten organischen Solventien auch andere Lösungsvermittler zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel anorganische oder organische Säuren oder Komplexbildner.

Abhängig von der Löslichkeit der beiden Komponenten e) und f) wird die Lösung vor dem Aufbringen auf das Polymerisat auf 20-100 °C, bevorzugt auf 20-60 °C erwärmt. Ein getrenntes, aber gleichzeitiges Zudosieren von einer Lösung des Polyols und einer Lösung der Salzkomponente ist ebenfalls möglich, wenn eine homogene Verteilung beider Komponenten auf dem Polymerisat gewährleistet ist und das Material anschließend thermisch nachbehandelt wird. Bevorzugt ist das Aufbringen einer einzigen Lösung auf das Polymerisat, in der beide Komponenten gelöst sind.

Die Nachvernetzerlösung sollte sehr gut mit den Polymerteilchen vermischt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen der Nachvernetzerlösung sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymerisat-Pulver

mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Polymerisates während eines Verfahrensschrittes bei der Herstellung des Polymerisates vorzunehmen. Hierzu ist besonders der Prozeß der inversen Suspensionspolymerisation geeignet.

Nachdem die Nachvernetzerlösung mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, erfolgt die Nachvernetzungsreaktion bei Temperaturen im Bereich von 150°C bis 300°C, bevorzugt >150°C bis 250°C und besonders bevorzugt 160°C bis 210°C. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie wird dadurch begrenzt, wenn das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbetttrockner, Tellertrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach bekannten Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z. B. als Absorbierungsmitel in Damenbinden, Windeln oder in Wundabdeckungen verwendet werden, besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten und zusätzlich in der Lage sind, im gequollenen Zustand weitere Flüssigkeit innerhalb der Konstruktion zu verteilen, werden sie besonders bevorzugt in höheren Konzentrationen, in Bezug auf das hydrophile Fasermaterial wie z.B. Fluff eingesetzt als dies bisher möglich war. Sie eignen sich auch für den Einsatz als homogene Superabsorberschicht ohne Fluffanteil innerhalb der Windelkonstruktion, wodurch besonders dünne Windeln möglich sind. Weiterhin eignen sich die Polymeren zum Einsatz in Hygieneartikel (Inkontinenzprodukte) für Erwachsene.

Die erfindungsgemäßen Polymeren werden auch in Absorberartikeln eingesetzt, die für die verschiedensten Verwendungen geeignet sind, so z.B. durch Mischen mit Papier oder Fluff oder synthetischen Fasern oder durch Verteilen der Superabsorber zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nicht gewebten Textilien oder durch Verarbeitung in Trägermaterialien zu einer Bahn. Des Weiteren finden die erfindungsgemäßen Polymeren auch überall dort Verwendung, wo wässrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen, wie z. B. bei Kabelummantelungen, in

Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht und als Wasserspeicher sowie als Wirkstoffträger mit einer zeitlich verzögerten Freisetzung des Wirkstoffes an die Umgebung.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber zeigen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Permeabilität, d. h. eine Verbesserung des Flüssigkeitstransportes im gequollenen Zustand. Es werden Polymerate mit Permeabilitäts-Werten (SFC) von bis zu $70 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ bei einer Retention (TB) von mindestens 27 g/g erhalten, vorzugsweise Polymere mit SFC-Werten von $> 70 \cdot 10^7$ bis $\geq 150 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ bei einer Retention (TB) von mindestens 25 g/g. Neben diesen ausgezeichneten SFC- und Retentionswerten zeigen die erfindungsgemäßen Polymere Meßwerte für die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP 0,7) von mindestens 18 g/g.

Die erfindungsgemäßen Produkte mit dieser hervorragenden Eigenschaftskombination aus sehr hohen SFC-Werten, hoher Retention und hoher Absorption unter Druck können ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Substanzen hergestellt werden.

Wie aus den folgenden Beispielen zu entnehmen ist, ist die erfindungsgemäße Nachvernetzung auf chemisch verschieden aufgebaute, absorbierende Polymerate anwendbar. Damit entfällt die Notwendigkeit, bereits während der Herstellung der Polymerate auf spezielle Vernetzerkombinationen, Comonomere oder aufwendige Nachbehandlungsverfahren zurückgreifen zu müssen, um eine auch nur etwas erhöhte Permeabilität zu erreichen.

Testmethoden

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen, absorbierenden Polymerate werden Retention (TB), Aufnahme unter Druck (AAP) und die Durchlässigkeit für 0,9%ige Kochsalzlösung im gequollenen Zustand (SFC) bestimmt.

- a) Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaut. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerat lässt man als Blindwert mitlaufen.

Retention = Auswaage-Blindwert/Einwaage [g/g]

b) Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP-Test, gemäß EP 0 339 461)

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung 50 g/cm²) wird nach einer in der EP 0339461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt. In einen Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorber eingewogen. Die gleichmäßig aufgestreute Superabsorberlage wird mit einem Stempel belastet, der einen Druck von 50 g/cm² ausübt. Der zuvor gewogene Zylinder wird anschließend auf eine Glasfilterplatte gestellt, die sich in einer Schale mit 0,9%iger NaCl-Lösung befindet, deren Flüssigkeitsebene genau der Höhe der Filterplatte entspricht. Nachdem man die Zylindereinheit 1 Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen gelassen hat, wird diese zurückgewogen und der AAP wie folgt berechnet:

AAP = Auswaage (Zylindereinheit + Superabsorber)-Einwaage (Zylindereinheit + vollgesogener Superabsorber) / Einwaage Superabsorber

c) Permeabilität im gequollenen Zustand (SFC-Test, gemäß WO 95/22356)
In einen Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorbermaterial eingewogen und sorgfältig auf der Siebfläche verteilt. Das Superabsorbermaterial lässt man in JAYCO synthetischen Urin [Zusammensetzung: 2,0 g Kaliumchlorid; 2,0 g Natriumsulfat; 0,85 g Ammoniumdihydrogenphosphat; 0,15 g Ammoniumhydrogenphosphat; 0,19 g Calciumchlorid; 0,23 g Magnesiumchlorid als wasserfreie Salze in 1 l destilliertem Wasser gelöst] 1 Stunde lang gegen einen Druck von 20 g/cm² quellen. Nach Erfassung der Quellhöhe des Superabsorbers lässt man bei konstantem hydrostatischem Druck 0,118 M NaCl-Lösung aus einem nivellierten Vorratsgefäß durch die gequollene Gelschicht laufen. Die gequollene Gelschicht ist während der Messung mit einem speziellen Siebzylinder abgedeckt, der eine gleichmäßige Verteilung der 0,118 M NaCl-Lösung oberhalb des Gels und konstante Bedingungen (Meßtemperatur 20-25°C) während der Messung bezüglich der Gelbettbeschaffenheit gewährleistet. Der auf den gequollenen Superabsorber wirkende Druck ist weiterhin 20 g/cm². Mit Hilfe eines Computers und einer Waage wird die Flüssigkeitsmenge, die die Gelschicht als Funktion der Zeit passiert in Intervallen von 20 Sekunden innerhalb einer Zeitperiode von 10 Minuten erfasst. Die Fließrate g/s durch die gequollene Gelschicht wird mittels Regressionsanalyse mit Extrapolation der Steigung und Ermittlung des Mittelpunkts auf den Zeitpunkt t=0 der Fließmenge innerhalb der Minuten 2-10 ermittelt. Die Berechnung des SFC-Wertes (K) berechnet sich wie folgt:

14

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

Wobei:	F_s (t = 0)	die Fließrate in g/s
	L_0	die Dicke der Gelschicht in cm
	r	die Dichte der NaCl-Lösung (1,003 g/cm ³)
	A	die Fläche der Oberseite der Gelschicht im Meßzylinder (28,27 cm ²)
	ΔP	der hydrostatische Druck, der auf der Gelschicht lastet (4920 dyne/cm ²)
und	K	der SFC-Wert ist [cm ³ · s · g ⁻¹]

Die formale Addition der Zahlenwerte der Teebeutelretention und des SFC-Wertes verdeutlicht den sprunghaften Anstieg dieser Eigenschaftskombination bei den erfindungsgemäßen Polymerisaten im Vergleich zu unbehandeltem Superabsorberpulver oder Produkten die nach bekannten Methoden oberflächlich nachvernetzt wurden. Der Zahlenwert wird bei den erfindungsgemäßen Produkten nicht durch einen hohen Beitrag einer der beiden Werte erreicht (z. B.eines hohen TB-Retentionswertes und eines niedrigen SFC-Wertes und umgekehrt).

Beispiele

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde das für die Oberflächenvernetzung vorgesehene Pulver jeweils auf eine Teilchengröße von 150 µm bis 850 µm abgesiebt.

Beispiel 1

Eine vernetzte Polyacrylsäure (Pulver A) wurde durch einen Herstellungsprozeß gewonnen, bei dem der Gehalt an Acrylsäure, die zu 70% neutralisiert war, in der wäßrigen Monomerenlösung 26 Gew.% betrug und mit 0,7 Gew.%, bezogen auf Acrylsäure, einer Mischung aus zwei Vernetzern Triallylamin und Polyethylenglykoldiacrylat vernetzt wurde. Nach dem Trocknen und Mahlen des Polymerisates wurde auf 150-850 µm Teilchengröße abgesiebt und 100 g des Pulvers

- a) unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus 1 g Ethylenglykol, 2,5 g Wasser und 0,5 g Aluminiumsulfat-14-Hydrat vermischt und anschließend für 60 min. in einem Ofen, der auf 175 °C temperiert war, erhitzt.

15

Produkt	TB [g/g]	AAP _{0,7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s /g]	TB+SFC
Pulver (A)	35,5			
Beispiel 1	28,5	25	65	93,5

Vergleichsbeispiele 1 - 8

100 g des Polymerpulver A, bzw. Pulver B, Favor® SXM 6860 (siehe Vergleichsbeispiel 13) werden mit den im folgenden genannten Lösungen unter gründlichem Mischen beschichtet und anschließend getrocknet (60 °C, 60 min.) vgl. EP 0 233 067.

Lösung A: 25g einer Lösung aus Polyethylenglycol 400 (8 Teile), AlCl₃ x 6 H₂O (20 Teile) und Wasser (72 Teile).

Lösung B: 25g einer Lösung aus Polyethylenglycol 400 (8 Teile), Al₂(SO₄)₃ x 14 H₂O (20 Teile) und Wasser (72 Teile).

Lösung C: 25g einer Lösung aus 1,3-Butandiol (8 Teile), AlCl₃ x 6 H₂O (20 Teile) und Wasser (72 Teile).

Lösung D: 25g einer Lösung aus 1,3-Butandiol (8 Teile), Al₂(SO₄)₃ x 14 H₂O (20 Teile) und Wasser (72 Teile).

Vergleichs-

beispiel (Pulver)	Lösung	TB [g/g]	AAP _{0,7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s /g]	TB + SFC
1 (A)	A	26	15	1	27
2 (B)	A	27	19	10	37
3 (A)	B	26	14	7	33
4 (B)	B	27	19	13	40
5 (A)	C	26	15	7	33
6 (B)	C	27	17	15	42
7 (A)	D	26	15	8	34
8 (B)	D	26	18	20	46

Vergleichsbeispiele 9 – 12

100 g des Polymerpulver A, bzw. des Pulvers B, Favor® SXM 6860 (siehe Vergleichsbeispiel 13) werden mit den im folgenden genannten Lösungen unter gründlichem Mischen beschichtet und anschließend getrocknet (100 °C, 90 min.) vgl. EP 0 233 067.

Lösung E: 50g einer Lösung aus 1,3-Butandiol (15 Teile), $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (31 Teile) und Wasser (85 Teile).

Lösung F: 50g einer Lösung aus 1,3-Butandiol (15 Teile), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ (31 Teile) und Wasser (85 Teile).

Vergleichsbeispiel Lösung (Pulver)	TB [g/g]	AAP_{0,7} [g/g]	SFC [$10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$]	TB + SFC
9 (A)	E	25	16	27
10 (B)	E	17	16	27
11 (A)	F	24	17	42
12 (B)	F	24	15	66

Vergleichsbeispiel 13

100g Favor® SXM 6860 (Handelsprodukt der Firma Stockhausen GmbH & Co., oberflächen nachvernetztes Polyacrylat) wird unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus 2,5 g Wasser und 0,5 g Aluminiumsulfat-14-Hydrat vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180 °C temperiert war, erhitzt.

	TB [g/g]	AAP_{0,7} [g/g]	SFC [$10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$]	TB+SFC
Pulver B	31,5	25,5	5	36,5
Vergleichsbeispiel 13	27	21,5	15	43

Beispiel 2

Eine pulvelförmige, mit 0,8 Gew.% Polyethylenglykoldiacrylat, bezogen auf Acrylsäure, vernetzte Polyacrylsäure (Pulver C, 100 g), die bis 70 Mol-% als Natriumsalz neutralisiert vorlag, wurde nach dem Trocknen und Mahlen auf 150-850 µm abgesiebt und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus 1 g Ethylenglycol, 2,5 g Wasser und 0,5 g Aluminiumsulfat-18-Hydrat vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180 °C temperiert war, erhitzt.

Produkt	TB [g/g]	AAP_{0,7} [g/g]	SFC [$10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$]	TB+SFC
Pulver C	32,5	10	0	32,5
Beispiel 2	28,5	23,0	50	78,5

Beispiele 3 und 4:

Jeweils 100 g einer pulverförmigen, vernetzten Polyacrylsäure (Pulver D), die zu 70 Mol.-% als Natriumsalz vorlagen, wurden nach dem Trocknen und Mahlen auf 150 bis 180 µm abgesiebt und mit Lösungen, deren Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle angegeben sind, unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend in einem Ofen, entsprechend der unten angegebenen Bedingungen, erhitzt:

Produkt	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ *** [g]	Glykol* [g]	H_2O [g]	TB [g/g]	$\text{AAP}_{0,7}$ [g/g]	SFC [$10^{-7} \text{cm}^3/\text{s}/\text{g}$]	TB+SFC	T/t [°C/min.]
Pulver D				31	10	0	31	
Beispiel 3	0,5	1*	3	26	22,5	95	121	180/30
Vergleichsbeispiel 14		1*	3	26,5	24	42	68,5	180/30
Vergleichsbeispiel 15		1*	3	30,5	10	0	30,5	149/60
Beispiel 4	0,5	0,8**	3	26	23,5	83	109	185/40
Vergleichsbeispiel 16		0,8**	3	26	24	53	79	185/40

*: Ethylenglykol

**: Propylenglykol

***: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Die Beispiele zeigen die deutliche Verbesserung der Permeabilität der erfindungsgemäßen Polymerisate im gequollenen Zustand, gekennzeichnet durch einen hohen SFC-Wert. Die beiden anderen relevanten Parameter, die Teebeutelretention und die Flüssigkeitssaufnahme unter Druck ($\text{AAP}_{0,7}$) liegen trotz hoher Permeabilität auf hohem Niveau. Gezeigt wurde auch, daß sich durch die Behandlung mit einer Kombination aus Polyol und einer anorganischen Salzkomponente mit Erhitzen des beschichteten Polymerisates auf mindestens 150°C eine entsprechende Eigenschaftskombination aus hohem Retentionsvermögen, guter Flüssigkeitssaufnahmefähigkeit unter Druck und hoher Permeabilität im gequollenen Zustand erreichen läßt. Eine Verwendung von nur der Salzkomponente (Vergleichsbeispiele 13) oder der Vernetzung bei einer Reaktionstemperatur unter den erfindungsgemäß (Vergleichsbeispiele 1 – 12 und 14) führt nicht zum gewünschten Eigenschaftsprofil. Die gemäß den Vergleichsbeispielen erhaltenen Produkte führen auch nicht annähernd zu Superabsorbern, die mit den erfindungsgemäßen Produkten vergleichbar sind. Darüber hinaus treten bei der Beschichtung der Polymerisate mit großen Mengen wässriger Lösung, bzw.

organischer Lösungsmittel erhebliche Probleme bezüglich der Durchführbarkeit der Verfahren auf (starkes Verklumpen des Materials, bzw. große Mengen abzuführender organischer Dämpfe).

Patentansprüche:

1. Pulverförmiges, an der Oberfläche nachvernetztes, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, aufgebaut aus
 - a) 55-99,9 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
 - b) 0-40 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,1 - 5,0 Gew% eines oder mehrerer polymerisierter Vernetzer,
 - d) 0-30 Gew% eines wasserlöslichen Polymerenwobei die Summe der Gewichtsmengen a) bis d) 100 Gew.% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat mit
 - e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, wenigstens eines Polyols als Oberflächennachvernetzmittel in einer wässrigen Lösung und mit
 - f) 0,001 - 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations in Form einer wäßrigen Lösung beschichtet und auf eine Nachvernetzungstemperatur von 150 bis 300 °C erhitzt worden ist.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente e) mit 0,1 bis 2,5 Gew%, bevorzugt mit 0,5 bis 1,5 Gew.% und die Komponente f) mit 0,005 bis 0,5 Gew.%, bevorzugt mit 0,01 bis 0,2 Gew.% eingesetzt wurde.
3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur Wasser als Lösungsmittel für die Komponenten e) und f) eingesetzt wurde.
4. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten e) und f) gemeinsam in einer wäßrigen Lösung eingesetzt wurden.
5. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge Wasser der getrennt oder gemeinsam zugegebenen wässrigen Lösungen 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,75 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, betrug.
6. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente f) ein Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, von Zink, Eisen, Aluminium, Titan oder einem weiteren Übergangsmetall, oder ein Doppelsalz

zweier verschiedener Kationen oder eine Mischung der Salze, bevorzugt Aluminiumsalz verwendet worden sind.

7. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole C₂-C₈-Alkylendiole, C₂-C₈-Alkylentriole, höherfunktionelle Hydroxyverbindungen und/oder Di- und Polyalkylenglycole eingesetzt worden sind.

8. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachvernetzungstemperatur > 150°C bis 250°C, bevorzugt 180°C bis 210°C betragen hat.

9. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% der Säuregruppen der Monomereinheiten a) Carboxylgruppen sind.

10. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Monomereinheiten a) von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ableiten.

11. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) Stärke und/oder Polyvinylalkohol bzw. deren Derivaten eingesetzt worden sind.

12. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bei einer Permeabilität (SFC) bis zu $70 \cdot 10^{-7}$ s cm³/g eine Retention (TB) von mindestens 27 g/g aufweist.

13. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bei einer Permeabilität (SFC) von > $70 \cdot 10^{-7}$ bis $150 \cdot 10^{-7}$ s cm³/g eine Retention (TB) von mindestens 25 g/g aufweist.

14. Polymerisat nach den Ansprüchen 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP 0,7) von mindestens 18 g/g aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung von absorbierenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus
a) 55-99,9 Gew% ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,

21

- b) 0-40 Gew% ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5,0 Gew% eines oder mehrerer Vernetzerverbindungen,
- d) 0-30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.% beträgt, radikalisch polymerisiert, ggf. zerkleinert, trocknet, pulverisiert, siebt und daß man das Polymerisatpulver mit

- e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, mindestens eines Polyols als Oberflächennachvernetzungsmittels in Form einer wässrigen Lösung und mit
- f) 0,001 – 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations in einer wässrigen Lösung behandelt,

wobei eine intensive Mischung der gemeinsam oder getrennt vorliegenden, wässrigen Lösungen der Komponenten e) und f) mit dem Polymerisatpulver erfolgt und durch anschließendes Erhitzen auf 150°C bis 300°C eine thermische Nachvernetzung des Polymerisatpulvers erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polymerisatpulver einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,5 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.% aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polymerisatpulver eine Teilchengröße von < 3000 µm, vorzugsweise 20 bis 2000µm und besonders bevorzugt 150 bis 850 µm aufweist.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Lösungen der Komponente e) und f) vor ihrem Einsatz auf 20°C bis 100°C, bevorzugt 20°C bis 60°C, aufgewärmt werden.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen auf Temperaturen von > 150 bis 250°C, bevorzugt 160 bis 210°C, erfolgt.

20. Verwendung der Polymerivate nach den Ansprüchen 1 bis 15 als Absorptionsmittel für Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten, vorzugsweise in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in geschäumten und nicht geschäumten Flächengebilden, in Verpackungsmaterialien, in Konstruktionen für die Pflanzenaufzucht, als Bodenverbesserungsmittel- oder als Wirkstoff-Träger.

**21. Verwendung der Polymerivate nach den Ansprüchen 1 bis 15 als überwiegendes
bis auschließliches Absorptionsmittel in Schichten absorbierender Einlagen.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.	PCT/EP 00/01608
-------------------	-----------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 233 067 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19 August 1987 (1987-08-19) cited in the application page 6, line 20 -page 7, line 24 page 8, line 4 -page 11, line 1 page 11, line 7 -page 13, line 16 page 17, line 15 -page 18, line 1; claims 1-12 —/—	1-21

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

31 May 2000

15/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5618 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01608

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 05234 A (KAO CORPORATION) 22 February 1996 (1996-02-22) cited in the application page 9 -page 10, paragraph 2 page 12, paragraph 3 -page 13, paragraph 1 page 15, paragraph 3 -page 16, paragraph 3 page 17, paragraph 2 -page 18, paragraph 3 page 21, paragraph 2 -page 22, paragraph 5 page 28, paragraph 1 - paragraph 2; claims 1-16	1-21
Y	EP 0 889 063 A (KAO CORPORATION) 7 January 1999 (1999-01-07) page 3, line 23 - line 29 page 8, line 14 - line 48; claims 1-8	1-21
Y	EP 0 882 502 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 9 December 1998 (1998-12-09) page 5, line 16 -page 6, line 10 page 12, line 1 - line 56 page 13, line 3 - line 19 page 13, line 27 - line 54 page 14, line 4 - line 45; claims 1-33	1-21
A	FR 2 525 121 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 21 October 1983 (1983-10-21) page 2, line 19 -page 3, line 27 page 4, line 9 - line 23 page 5, line 12 -page 6, line 2 page 6, line 13 - line 19; claims 1-13	1
A	EP 0 856 528 A (KAO CORPORATION) 5 August 1998 (1998-08-05) page 4, line 2 - line 12 page 5, line 15 - line 30 page 5, line 43 - line 52; claims 1-20	1
A	EP 0 695 763 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 7 February 1996 (1996-02-07) column 5, line 8 - line 51; claims 1-30	1
A	EP 0 521 355 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 7 January 1993 (1993-01-07) page 3, line 34 -page 4, line 38 page 5, line 46 -page 6, line 14; claims 1-11	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No
PCT/EP 00/01608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 233067	A 19-08-1987	CA 1280398 A DE 3762418 D JP 1872512 C JP 63270741 A KR 9400965 B US 4771105 A		19-02-1991 31-05-1990 26-09-1994 08-11-1988 07-02-1994 13-09-1988
WO 9605234	A 22-02-1996	JP 8053550 A JP 2938775 B JP 8176311 A DE 69505398 D DE 69505398 T EP 0775161 A ES 2123278 T US 5883158 A		27-02-1996 25-08-1999 09-07-1996 19-11-1998 11-03-1999 28-05-1997 01-01-1999 16-03-1999
EP 889063	A 07-01-1999	JP 2883330 B		19-04-1999
EP 882502	A 09-12-1998	WO 9805420 A JP 10101735 A		12-02-1998 21-04-1998
FR 2525121	A 21-10-1983	JP 1487551 C JP 58180233 A JP 62016135 B DE 3314019 A GB 2119384 A,B US 4666983 A		23-03-1989 21-10-1983 10-04-1987 12-01-1984 16-11-1983 19-05-1987
EP 856528	A 05-08-1998	JP 10273602 A		13-10-1998
EP 695763	A 07-02-1996	DE 69508489 D DE 69508489 T		29-04-1999 22-07-1999
EP 521355	A 07-01-1993	JP 4372604 A CN 1067899 A,B CN 1102831 A,B DE 69227861 D DE 69227861 T US 5439993 A		25-12-1992 13-01-1993 24-05-1995 28-01-1999 02-06-1999 08-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 00/01608

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/00 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüftoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüftoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 0 233 067 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19. August 1987 (1987-08-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 20 -Seite 7, Zeile 24 Seite 8, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 1 Seite 11, Zeile 7 -Seite 13, Zeile 16 Seite 17, Zeile 15 -Seite 18, Zeile 1; Ansprüche 1-12</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-21

<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von erzeugbaren Veröffentlichungen :			
* ^a Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung anzuweisen ist			
* ^b älteres Dokument, das jedoch erst oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
* ^c Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechtsverfahren gegen die vorliegende Veröffentlichung beweigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grunde angegeben ist (wie ausgeführt)			
* ^d Veröffentlichung, die sich auf eine minderjährige Offenlegung, eine Veröffentlichung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht			
* ^e Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche			Abendatum des Internationalen Recherchenberichts
31. Mai 2000			15/06/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5815 Patentan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 esp n. Fax: (+31-70) 340-3016			Befolmächtigter Bediensteter Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern... *males Aktenzeichen*
PCT/EP 00/01608

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 05234 A (KAO CORPORATION) 22. Februar 1996 (1996-02-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 9 -Seite 10, Absatz 2 Seite 12, Absatz 3 -Seite 13, Absatz 1 Seite 15, Absatz 3 -Seite 16, Absatz 3 Seite 17, Absatz 2 -Seite 18, Absatz 3 Seite 21, Absatz 2 -Seite 22, Absatz 5 Seite 28, Absatz 1 - Absatz 2; Ansprüche 1-16	1-21
Y	EP 0 889 063 A (KAO CORPORATION) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Seite 3, Zeile 23 - Zeile 29 Seite 8, Zeile 14 - Zeile 48; Ansprüche 1-8	1-21
Y	EP 0 882 502 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Seite 5, Zeile 16 -Seite 6, Zeile 10 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 56 Seite 13, Zeile 3 - Zeile 19 Seite 13, Zeile 27 - Zeile 54 Seite 14, Zeile 4 - Zeile 45; Ansprüche 1-33	1-21
A	FR 2 525 121 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 21. Oktober 1983 (1983-10-21) Seite 2, Zeile 19 -Seite 3, Zeile 27 Seite 4, Zeile 9 - Zeile 23 Seite 5, Zeile 12 -Seite 6, Zeile 2 Seite 6, Zeile 13 - Zeile 19; Ansprüche 1-13	1
A	EP 0 856 528 A (KAO CORPORATION) 5. August 1998 (1998-08-05) Seite 4, Zeile 2 - Zeile 12 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 30 Seite 5, Zeile 43 - Zeile 52; Ansprüche 1-20	1
A	EP 0 695 763 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 7. Februar 1996 (1996-02-07) Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 51; Ansprüche 1-30	1
A	EP 0 521 355 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 7. Januar 1993 (1993-01-07) Seite 3, Zeile 34 -Seite 4, Zeile 38 Seite 5, Zeile 46 -Seite 6, Zeile 14; Ansprüche 1-11	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 00/01608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 233067 A	19-08-1987		CA 1280398 A DE 3762418 D JP 1872512 C JP 63270741 A KR 9400965 B US 4771105 A	19-02-1991 31-05-1990 26-09-1994 08-11-1988 07-02-1994 13-09-1988
WO 9605234 A	22-02-1996		JP 8053550 A JP 2938775 B JP 8176311 A DE 69505398 D DE 69505398 T EP 0775161 A ES 2123278 T US 5883158 A	27-02-1996 25-08-1999 09-07-1996 19-11-1998 11-03-1999 28-05-1997 01-01-1999 16-03-1999
EP 889063 A	07-01-1999		JP 2883330 B	19-04-1999
EP 882502 A	09-12-1998		WO 9805420 A JP 10101735 A	12-02-1998 21-04-1998
FR 2525121 A	21-10-1983		JP 1487551 C JP 58180233 A JP 62016135 B DE 3314019 A GB 2119384 A, B US 4666983 A	23-03-1989 21-10-1983 10-04-1987 12-01-1984 16-11-1983 19-05-1987
EP 856528 A	05-08-1998		JP 10273602 A	13-10-1998
EP 695763 A	07-02-1996		DE 69508489 D DE 69508489 T	29-04-1999 22-07-1999
EP 521355 A	07-01-1993		JP 4372604 A CN 1067899 A, B CN 1102831 A, B DE 69227861 D DE 69227861 T US 5439993 A	25-12-1992 13-01-1993 24-05-1995 28-01-1999 02-06-1999 08-08-1995